

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 640 284**

⑫ N° d'enregistrement national :

**88 16227**

⑬ Int Cl<sup>6</sup> : C 22 B 1/11, 3/00.

⑭

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 9 décembre 1988.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 15 juin 1990.

⑱ Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑲ Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE, Etablissement de Caractère Scientifique, Tech-  
nique et Industriel et SOCIETE INDUSTRIELLE DES MI-  
NERAIS DE L'OUEST - SIMO- Groupe COGEMA. — FR.

⑳ Inventeur(s) : Christine Rouas ; Pierre Michel ; Nadia  
Langomazino ; Jean-Claude Ruffenach.

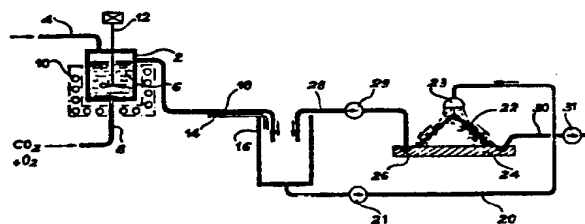
㉑ Titulaire(s) :

㉒ Mandataire(s) : Brevatome.

㉓ Procédé de fabrication d'un réactif acide oxydant pour la lixiviation de minerais.

㉔ Procédé de fabrication d'un réactif acide oxydant pour la  
lixiviation de minerais.

Le procédé de fabrication du réactif acide oxydant consiste  
à faire réagir dans un réacteur 2, en présence d'un mélange 8  
d'oxygène et de dioxyde de carbone, un composé sulfuré de  
fer dont la taille des grains est inférieure à 60 micromètres et  
une solution minérale 6 acide maintenue 10 entre 25 et 60 °C  
sous agitation 12 contenant des bactéries du type *Thiobacillus*  
*ferrooxydans* produisant de l'acide sulfurique et des sulfates de  
fer à partir dudit composé constituant le réactif et à soustraire le  
réactif.



FR 2 640 284 - A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UN REACTIF ACIDE OXYDANT POUR  
LA LIXIVIATION DE MINERAIS

DESCRIPTION

La présente invention a pour objet un procédé  
5 de fabrication en continu d'un réactif oxydant et acide  
à base d'acide sulfurique et de sulfate ferrique. Ce  
réactif est plus particulièrement destiné à la mise  
en solution aqueuse ou lixiviation de différents métaux  
tels que l'uranium, le cuivre, le zinc, le nickel, ...  
10 contenus dans des minerais ne comportant pas de composés  
sulfurés de fer. Toutefois, ce réactif peut aussi être  
utilisé pour accélérer la vitesse d'extraction de ces  
métaux dans des minerais contenant des sulfures. En  
outre, il peut faciliter la libération de métaux précieux  
15 (or et argent) inclus dans des composés sulfurés en  
vue de leur extraction ultérieure.

Certains procédés actuellement connus pour  
extraire des éléments métalliques d'un minerai et solubi-  
liser ces métaux en milieu aqueux mettent en jeu certai-  
20 nes bactéries. La mise en solution par ces bactéries  
d'éléments métalliques est appelée la biolixiviation.

Les bactéries mises en jeu sont des bactéries  
acidophiles et chimiolithotrophes du genre Thiobacillus  
productrices d'acide sulfurique à partir de composés  
25 sulfurés. Les bactéries les plus courantes et les plus  
actives en biolixiviation sont les Thiobacillus ferro-  
oxydans qui sont capables de transformer les composés  
sulfurés de fer tels que la pyrite en acide sulfurique  
et en sulfate ferrique. Le fer ferrique produit est  
30 alors capable d'oxyder des métaux qui deviennent solubles  
en milieu acide et peuvent ainsi être récupérés.

La biolixiviation n'est pas applicable direc-  
tement aux minerais qui ne contiennent pas de composés  
sulfurés. Aussi, dans ce cas, on est obligé d'acheter  
35 et de transporter, jusque sur le site d'extraction des

métaux du minerai, des réactifs chimiques tels que l'acide sulfurique et le sulfate ferrique destinés à la solubilisation des différents métaux contenus dans le minerai.

5 L'acide sulfurique et le sulfate ferrique sont des produits corrosifs et onéreux et, dans de nombreux cas, le coût du transport de ces réactifs constitue une dépense supplémentaire qui peut être très importante.

Aussi, l'invention a pour objet un procédé  
10 de fabrication sur place d'un réactif oxydant et acide à base d'acide sulfurique et de sulfate ferrique, utilisable en particulier pour la lixiviation de minerais ne contenant pas de composés sulfurés de fer et permettant de remédier aux inconvénients donnés ci-dessus.  
15 En outre, ce procédé est destiné à fonctionner en continu.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un réactif oxydant et acide consistant à faire réagir, dans au moins un  
20 réacteur agité, en présence d'un mélange d'oxygène et de dioxyde de carbone, une poudre d'un composé sulfuré de fer dont la taille maximale des grains est inférieure à 100 micromètres et une solution minérale ayant un pH compris entre 1,4 et 3, maintenue à une température  
25 comprise entre 15 et 85°C et contenant des bactéries aptes à oxyder le fer et le soufre dudit composé pour produire de l'acide sulfurique et des sulfates de fer constituant ledit réactif.

Comme composés sulfurés de fer utilisables  
30 dans l'invention, on peut citer la pyrite  $\text{FeS}_2$ , la pyrrhotine  $\text{FeS}$  ou leurs mélanges naturels, les chalcopyrites, les persulfures ou les polysulfures de fer. En particulier, on utilise les sulfures de fer naturel qui ont l'avantage d'être disponibles en quantité  
35 importante et à des prix assez bas sur le marché. En

outre, leur stockage à court terme ne pose pas de problème particulier et notamment du point de vue de la sécurité contrairement à l'acide sulfurique.

De façon avantageuse, on utilise une solution 5 ayant un pH compris entre 1,6 et 2. En effet entre 1,6 et 2, la vitesse de solubilisation du fer et la population bactérienne sont tout à fait satisfaisantes.

La taille maximale des grains du composé sulfuré de fer détermine la surface d'attaque disponible 10 pour les bactéries. Elle joue donc un rôle direct sur la durée nécessaire à l'oxydation bactérienne. En outre, le broyage des composés sulfurés est une étape dont le coût n'est pas négligeable dans l'utilisation industrielle du procédé de l'invention. Aussi, est-il 15 nécessaire de choisir une taille maximale des grains tenant compte de ces impératifs.

L'utilisation d'une taille maximale des grains supérieure à 100 micromètres entraîne une vitesse d'oxydation insuffisante du composé sulfuré de fer par 20 les bactéries.

En effet, pour une taille maximale des grains supérieure à 100 micromètres, la surface du composé sulfuré en contact avec le milieu est plus faible que dans les fractions de granulométrie inférieures, à poids 25 égal de composé sulfuré de fer.

En tenant compte du coût du broyage du composé sulfuré de fer, on utilise de préférence une poudre dont la taille des grains est inférieure à 60 micromètres et en particulier comprise entre 16 à 40 micromètres, 30 pour une réalisation à l'échelle industrielle.

Un autre facteur important pour la fabrication du réactif oxydant et acide de l'invention est la densité de pulpe, notée  $dp$  et exprimée en %, et qui représente le rapport du poids de composé sulfuré de fer exprimé 35 en gramme au volume de solution exprimé en millilitre,

multiplié par 100. Ce paramètre dp détermine non seulement le volume du réacteur dans lequel s'effectue l'oxydation du fer mais a aussi une influence sur l'activité bactérienne.

- 5 Des densités de pulpe supérieures à 20% tendent à inhiber le développement et l'activité bactériens. En outre, les vitesses de dissolution ou d'oxydation du fer sont lentes.

- Pour obtenir une oxydation bactérienne du  
10 composé sulfuré de fer et une production de fer ferrique tout à fait satisfaisantes, on utilise une densité de pulpe allant de 1 à 20% et par exemple allant de 1 à 2%. Comme bactéries utilisables dans l'invention, on peut citer Thiobacillus ferrooxydans, Sulfolobus,  
15 Leptospirillum ferrooxydans associé à un thiobacille tel que Thiobacillus thiooxydans. On utilise de préférence Thiobacillus ferrooxydans éventuellement associé à Thiobacillus thiooxydans.

- Les Thiobacillus ferrooxydans et thiooxydans  
20 sont des bactéries autotrophes qui utilisent le CO<sub>2</sub> dissous dans la solution comme source de carbone. Ce CO<sub>2</sub> dissous provient du CO<sub>2</sub> de l'air ou d'un mélange d'air et de CO<sub>2</sub>. Un ajout continu de gaz tel que le débit de ce mélange gazeux est supérieur à 0,1 l/h par  
25 litre de solution, permet un développement satisfaisant des bactéries.

- Un enrichissement de l'air en CO<sub>2</sub> (par exemple à 5% de CO<sub>2</sub>) permet dans certains cas une croissance bactérienne et une oxydation du composé sulfuré plus  
30 rapides.

- La température de la solution contenant les bactéries dépend des bactéries utilisées. En particulier, les Thiobacillus ferrooxydans et thiooxydans sont cultivées à une température comprise entre 25 et 60°C et  
35 de préférence comprise entre 25 et 35°C.

Selon une mise en oeuvre préférée, le procédé de l'invention comprend les étapes suivantes :

(a) - introduction dans au moins un réacteur, maintenu sous agitation à une température comprise entre 5 25 et 60°C, contenant des bactéries du type Thiobacillus ferrooxydans, d'une poudre d'un composé sulfuré de fer dont la taille maximale des grains est inférieure à 60 micromètres,

(b) - introduction d'une solution minérale 10 contenant éventuellement de l'acide sulfurique dans le réacteur,

(c) - amenée en continu d'un mélange d'oxygène et de dioxyde de carbone dans la solution, et

(e) - soutirage du réactif obtenu.

15 Au début de la phase de croissance bactérienne, correspondant à la période de mise en marche du réacteur, il est nécessaire de maintenir le pH de la solution minérale à un pH acide et en particulier inférieur à 2 par addition de  $H_2SO_4$ . Par la suite, la production 20 d'acide sulfurique par les bactéries est généralement suffisante pour maintenir le pH de cette solution à une valeur inférieure à 2. Toutefois, avec certains composés sulfurés de fer, il peut être nécessaire d'ajouter en permanence de l'acide sulfurique au milieu de 25 culture.

Le réactif obtenu composé de sulfate ferrique et d'acide sulfurique est avantageusement utilisé pour la lixiviation de minerais en vue d'extraire certains des métaux qui y sont contenus, ces minerais étant 30 éventuellement exempts de composés sulfurés de fer.

L'invention a donc aussi pour objet un procédé de lixiviation d'un minerai, consistant à faire réagir le réactif oxydant et acide obtenu précédemment pour oxyder des métaux obtenus dans le minerai entraînant 35 leur solubilisation dans la solution et à récupérer

Les métaux dissous.

- D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif,
- 5 en référence aux dessins annexés, dans lesquels :
- la figure 1 illustre schématiquement le procédé de fabrication d'un réactif oxydant et acide conforme à l'invention, destiné à la lixiviation d'un minerai d'uranium,
  - 10 - la figure 2 donne les variations de la solubilisation du fer à l'aide de bactéries, exprimée en mg/l, au cours du temps, exprimé en jours, en fonction du pH du milieu de culture,
  - la figure 3 illustre les variations du taux  
15 de croissance bactérienne B par millilitre de solution de culture au cours du temps, exprimé en jours pour différents pH du milieu de culture,
  - la figure 4 donne les variations du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  total, exprimé en %, en fonction du temps, exprimé en jours, pour différents pH du milieu de culture,  
20 - la figure 5 donne les variations de la solubilisation du fer, exprimée en mg/l, au cours du temps, exprimé en jours, pour différentes granulométries de la pyrite,
  - 25 - les figures 6 et 7 donnent les variations du nombre de bactéries B par millilitre de milieu de culture en fonction du temps, exprimé en jours, pour différentes granulométries de la pyrite, les courbes de la figure 6 correspondant à une première série d'expériences et les courbes de la figure 7 à une seconde  
30 série d'expériences,
  - la figure 8 est un histogramme donnant la quantité totale de fer solubilisé, exprimée en mg/l, en fonction de la densité de pulpe dp, exprimée en %, en présence et en l'absence de Thiobacillus ferrooxydans,  
35

- la figure 9 donne les variations du pourcentage de fer solubilisé en fonction de la densité de pulpe dp, exprimée en %,

5 - les figures 10 et 11 donnent l'évolution de la population bactérienne B par millilitre de milieu de culture en fonction du temps, exprimé en jours, pour différentes densités de pulpe, les courbes de la figure 10 correspondant à une première série d'expériences et les courbes de la figure 11 à une seconde série  
10 d'expériences, et

- la figure 12 donne les variations du pourcentage  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  total au cours du temps, exprimé en jours, pour différentes densités de pulpe.

15 Le procédé selon l'invention est destiné à fonctionner en continu bien que les différentes courbes annexées ont été établies en discontinu ou "batch". Par ailleurs, les premiers résultats établis en continu confirment les résultats établis en "batch".

20 La lixiviation en continu d'un minerai ne contenant pas de pyrite ou tout autre composé sulfuré de fer consiste tout d'abord à préparer un réactif acide oxydant conforme à l'invention. A cet effet, comme représenté sur la figure 1, on introduit en continu dans la partie supérieure d'un ou plusieurs réacteurs 2 contenant des bactéries, du sulfure naturel de fer en poudre  
25 tel que la pyrite de Rouez ayant une taille maximale des grains de 16 micromètres. Cette pyrite est introduite, via la conduite d'amenée 4 du réacteur, avec un milieu liquide minéral contenant du  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , du  
30  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et du  $\text{MgSO}_4$ .

Les bactéries utilisées sont en particulier des bactéries du type Thiobacillus ferrooxydans provenant d'une souche de collection ATCC 19859 ou des souches sauvages, isolées d'un minerai d'uranium. Ces bactéries  
35 sont éventuellement associées à des Thiobacillus thio-



oxydants provenant d'une souche de collection DSM 612.

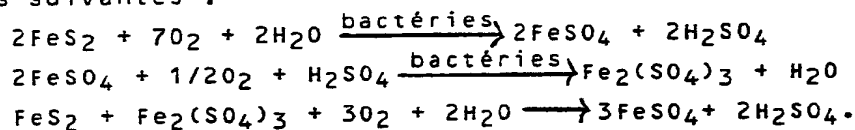
La solution introduite en 4 peut, en outre, éventuellement contenir de l'acide sulfurique de façon à maintenir le pH du milieu de culture 6 entre 1,6 et 2 et en particulier à 1,8. Une conduite 8, débouchant à la base du réacteur 2, permet une alimentation en continu d'un mélange de gaz contenant du CO<sub>2</sub> et de l'oxygène, et en particulier de l'air.

L'activité et le développement des bactéries sont optimaux à une température comprise entre 25 et 35°C et en particulier égale à 30°C. Le système 10 entourant le réacteur assure la régulation de la température.

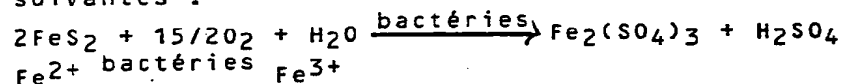
La quantité de pyrite est telle que le rapport op vaut en particulier 1%.

Dès que le développement des bactéries est devenu important (nombre supérieur à 10<sup>8</sup> bactéries par ml de solution), la production d'acide sulfurique par ces dernières est suffisante pour maintenir le pH à une valeur inférieure à 2 mais supérieur à 1,6.

Les réactions mises en jeu dans le réacteur 2 sont les suivantes :



L'activité bactérienne est résumée par les réactions suivantes :



Le mélange Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtenu constitue le réactif oxydant et acide utilisable pour l'extraction de métaux tels que le cuivre et l'uranium contenus dans des minerais éventuellement exempts de composés sulfurés de fer.

Une agitation 12 assure une homogénéisation du milieu de culture 6 favorisant la production du ré-

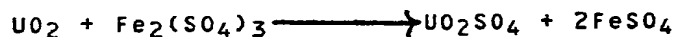
actif oxydant acide.

Une conduite de sortie 18 permet la récupération, par débordement, du réactif oxydant acide formé et achemine ce réactif vers une cuve de stockage 16. Cette cuve 16 est pourvue à sa base d'une conduite 20 équipée d'une pompe de circulation 21 et se terminant par un pulvérisateur 23 pour disperser en pluie le réactif acide et oxydant sur un tas 22 de minerai d'uranium afin de solubiliser l'uranium contenu dans ce minerai.

Pour favoriser la lixiviation du minerai, un ajout d'acide sulfurique au réactif de l'invention est généralement nécessaire. Cet ajout est effectué dans la cuve de stockage via une conduite d'amenée 14.

Le tas de minerai 22 est placé sur une aire étanche 24 équipée d'une rigole 26 à sa périphérie permettant la récupération de l'uranium dissous dans le réactif acide. Cette solution (réactif + uranium dissous) est récupérée par une conduite 28 pour être recyclée dans la cuve 16, grâce à une pompe 29 afin que le réactif acide oxydant n'ayant pas réagi puisse être réutilisé pour une nouvelle solubilisation de l'uranium contenu dans le minerai 22. Une conduite 30 munie d'une pompe 31 permet l'envoi de la solution produite vers les ateliers pour en extraire l'uranium présent.

La lixiviation de l'uranium avec le réactif selon l'invention satisfait à l'équation chimique suivante :



ce qui correspond à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium U(VI).  $\text{UO}_2$  est un oxyde insoluble alors que  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  est un sel soluble.

La production du réactif oxydant et acide selon l'invention est effectuée en continu à condition de compenser progressivement la disparition des produits qui réagissent sous l'action des bactéries.

Le sens de circulation des différents produits est indiqué par les flèches, sur la figure 1.

Les figures 2 à 4 permettent d'illustrer les conditions optimales de pH auxquelles doit satisfaire le milieu de culture 6.

Les courbes A, B et C de la figure 2 illustrent les variations de la solubilisation du fer, au cours du temps, pour des pH maintenus du début à la fin de l'expérience respectivement inférieurs à 2, à 1,8 et à 1,5. La solubilisation du fer dans le milieu de culture résulte de l'oxydation de la pyrite par les bactéries.

La courbe A indique clairement que la vitesse de solubilisation du fer est maximale pour un pH de 2 mais que le fer précipite entre 3,5 et 4 g/l. En revanche, à pH 1,5, correspondant à la courbe C, il n'y a pas de précipitation du fer mais la vitesse de solubilisation de celui-ci est très lente.

A un pH de 1,8, correspondant à la courbe B, la vitesse de solubilisation du fer est voisine de celle obtenue à pH 2 et il n'y a pas de précipitation de fer.

En outre, comme illustré par la figure 3, le taux de croissance bactérienne B augmente avec le pH ; les courbes D, E et I donnent l'évolution du taux B pour respectivement un pH de 1,5, de 1,8 et de 2.

De même, le rapport  $Fe^{3+}/Fe$  total exprimé en pourcentage est proche de 99% pour un pH de 1,8 correspondant à la courbe F de la figure 4 alors qu'il n'est que de 90% en moyenne à pH 1,5 comme l'indique la courbe G de la figure 4.

En conséquence, aussi bien en ce qui concerne l'activité bactérienne que la précipitation du fer dans le milieu de culture, le pH doit être supérieur à 1,6 et inférieur à 2, le pH optimal étant de 1,8. Les essais

ultérieurs ont confirmé que cette valeur de 1,8 est la valeur optimale.

Un autre paramètre important du procédé de l'invention est la granulométrie de la pyrite utilisée.

- 5 L'intérêt d'utiliser des grains dont la taille maximale est inférieure à 60 micromètres ressort clairement des expériences ci-après.

De la pyrite de Madagascar, après broyage, a été tamisée aux fractions suivantes : -100+80 micromètres, -80+60 micromètres, -60+40 micromètres, -60 micromètres et -40 micromètres. Des témoins stériles ont été réalisés pour chacune des fractions ci-dessus et les essais en présence d'une souche de Thiobacillus ferrooxydans ont été menés en double, durant 45 jours pour les fractions les plus fines et pendant 75 jours pour les fractions les plus grosses.

Le tableau ci-après donne le pourcentage de fer en solution au bout de 45 jours pour les différentes granulométries de la pyrite. Dans ce tableau,  $\phi$  représente le diamètre des grains de pyrite.

Tableau

25	Fraction :	$80 < \phi < 100$	$60 < \phi < 80$	$60 < \phi < 40$	$\phi < 60$	$\phi < 40$	:
	( $\mu m$ ) :	:	:	:	:	:	:
	[Fe] :	:	:	:	:	:	:
	Essais :	36,0 %	36,2 %	62,5 %	78,0 %	90,0 %	:
	Témoins :	4,0 %	4,0 %	8,0 %	7,6 %	8,0 %	:

- 30 Les pourcentages de ce tableau sont calculés à partir de la concentration maximale théorique en fer, soit 4,5 g/l pour une densité de pulpe de 1%.

De ce tableau, il ressort clairement que le pourcentage de fer en solution augmente lorsque la granulométrie diminue. En effet, le pourcentage de fer

pour la fraction <40 micromètres est 2,5 fois plus élevé que celui de la fraction -100+80 micromètres.

Les témoins montrent que l'oxydation du fer de la pyrite et donc sa solubilisation sont dues aux bactéries et non à une réaction de l'acide sulfurique et/ou d'un autre constituant minéral contenus dans le milieu de culture.

La vitesse d'oxydation de la pyrite est fortement dépendante de sa granulométrie comme le montre la figure 5. Les courbes H, J, K, L et M correspondent respectivement à une granulométrie <40 micromètres, <60 micromètres, -60+40 micromètres, -80+60 micromètres et -100 + 80 micromètres.

Durant les 30 premiers jours, la mise en solution du fer a lieu à une vitesse 2 à 3 fois plus élevée dans les fractions de pyrite inférieures à 60 micromètres par rapport aux fractions supérieures.

Par ailleurs, comme l'indiquent clairement les figures 6 et 7, la croissance bactérienne est plus rapide dans les fractions les plus fines, ce qui est en nette corrélation avec les vitesses élevées d'oxydation de la pyrite.

Les figures 6 et 7 correspondent à deux séries d'expériences. Les courbes 1 et 11 correspondent à une granulométrie de -10+80  $\mu\text{m}$ , les courbes 3 et 13 à une granulométrie de -80+60  $\mu\text{m}$ , les courbes 5 et 15 à une granulométrie de -60+40  $\mu\text{m}$ , les courbes 7 et 17 à une granulométrie de -60  $\mu\text{m}$  et les courbes 9 et 19 à une granulométrie de -40 micromètres. En moyenne, la population bactérienne est inférieure d'un facteur 4 dans les fractions supérieures à 60 micromètres par rapport aux fractions inférieures à 60 micromètres.

Ces résultats démontrent clairement que l'augmentation de la vitesse d'oxydation de la pyrite est liée à la diminution de la taille de ses particules ;

plus de 60% du fer est solubilisé en 45 jours dans la fraction -40% alors que seulement 30% du fer est mis en solution dans la fraction -100+80 micromètres. Ceci s'explique par l'augmentation de la surface de pyrite disponible vis-à-vis de l'oxydation bactérienne qui a donc pour effet de favoriser l'activité des bactéries. En effet, les croissances bactériennes les plus rapides se situent dans les fractions inférieures.

Ces résultats indiquent clairement l'intérêt d'utiliser de la pyrite dont la taille des grains est inférieure à 60 micromètres et de préférence au plus égale à 40 micromètres pour obtenir une vitesse d'oxydation élevée.

Un autre paramètre important pour la production industrielle de réactif oxydant acide selon l'invention est la densité de pulpe, notée dp.

Afin de déterminer sa valeur optimale, des expériences dans lesquelles la densité de pulpe variait, ont été réalisées durant 45 à 77 jours selon le cas avec comme précédemment de la pyrite de Rouez en présence de Thiobacillus ferrooxydans ATCC 19859. Ces expériences ont été dupliquées et les mêmes expériences sur des témoins stériles ont été menées en parallèle.

Sur l'histogramme de la figure 8, on a représenté les concentrations finales de fer obtenues à chaque densité de pulpe. Les zones hachurées 25 de la figure 8 ont été établies en présence de Thiobacillus ferrooxydans et les zones 27 correspondent aux témoins stériles. La concentration de fer augmente de 2 à 13 g/l avec la densité de pulpe mais de façon non linéaire. En effet, avec 5% de densité de pulpe par exemple, la quantité de fer en solution n'est pas 10 fois supérieure à celle obtenue pour la densité de pulpe 0,5%.

Le pourcentage d'oxydation de la pyrite, calculé comme suit  $[Fe]_{\text{expérimental}}/[Fe]_{\text{maximal théorique}}$ ,

varie inversement proportionnellement à la densité de pulpe comme le montre la figure 9. Si 90% du fer sont solubilisés avec une densité de pulpe de 1%, seulement 30% du fer le sont avec une densité de pulpe de 10%.

5 La densité de pulpe a aussi des implications dans l'activité bactérienne, comme cela ressort des figures 10 et 11. La figure 10 correspond à une première série d'expériences et la figure 11 à une seconde série d'expériences.

10 Les courbes Q1 et Q2 correspondent à une densité de pulpe de 10%, les courbes R1 et R2 à une densité de pulpe de 5%, les courbes S1 et S2 à une densité de pulpe de 2%, les courbes T1 et T2 à une densité de pulpe de 0,5% et la courbe U à une densité de pulpe de 1%.

15 Le nombre de bactéries atteint rapidement  $10^9$  bactéries par millilitre de solution pour des densités de pulpe de 1 et 2%. Les densités de pulpe de 0,5% donnent des concentrations bactériennes plus faibles d'un facteur 2 par rapport aux densités de pulpe de 1 et 2% ce qui témoigne d'une insuffisance de substrat.

20 Les densités de pulpe de 5 et 10% diminuent légèrement l'activité et le développement bactériens.

25 Ces faits sont en accord avec les vitesses lentes de dissolution du fer aux densités de pulpe élevées.

30 Le pourcentage  $Fe^{3+}/Fe$  total est lui aussi fortement lié au nombre de bactéries présentes et à leur activité, comme cela ressort clairement de la figure 12. Les courbes V, W, X, Y et Z correspondent respectivement à des densités de pulpe de 10%, 5%, 2%, 1% et 0,5%.

35 Les valeurs les plus élevées du pourcentage  $Fe^{3+}/Fe$ , supérieures à 98%, correspondent aux populations bactériennes maximales obtenues pour les densités de pulpe inférieures à 2%. A 5 et 10% de densité de pulpe,

ce pourcentage est significativement plus faible et en particulier inférieur à 85%. En l'absence de bactéries, ce pourcentage reste inférieur à 20% et ce quelle que soit la densité de pulpe.

5            Enfin, à partir de 5% de densité de pulpe, il apparaît des précipitations importantes de fer dans le milieu de culture. Or, pour obtenir une quantité élevée de fer ferrique en solution, ces précipitations sont à éviter. La quantité de fer précipitée n'a pas  
10 été quantifiée dans ces expériences.

Les précipitations qui ont lieu en milieu non renouvelé (batch en terminologie anglo-saxonne) ne se produisent pas en continu, du fait du soutirage régulier du réactif formé.

15            De ce qui précède, il ressort clairement qu'une densité de pulpe inférieure à 2% et mieux valant de 1 à 2% est non seulement intéressante d'un point de vue d'efficacité d'attaque de la pyrite (rendement d'oxydation élevé) par les bactéries mais aussi d'un point  
20 de vue de la vitesse d'oxydation.

Avec le procédé de l'invention, il a été possible de réaliser une oxydation complète de la pyrite de fer par Thiobacillus ferrooxydans dans un fermenteur chauffé à 30°C, pendant 13 jours ; le pH de la solution  
25 était de 1,8, la densité de pulpe de 1% et la taille maximale des grains de la pyrite inférieure à 16 micromètres.

Les résultats précédents ont été établis pour des bactéries cultivées en présence d'air seul. Or,  
30 il est aussi possible de jouer sur la quantité de CO<sub>2</sub> dissous dans le milieu de culture pour accélérer le développement bactérien. Aussi, au lieu de n'utiliser que le CO<sub>2</sub> dissous dans le milieu de culture à partir du CO<sub>2</sub> de l'air, il est possible d'ajouter en continu  
35 à cet air du CO<sub>2</sub> à raison de 2,2 millilitres/l.h.



2640284

16

Le développement bactérien rapide observé en présence d'un supplément de  $\text{CO}_2$  se manifeste directement sur la dissolution de la pyrite et donc sur la vitesse de production du réactif.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un réactif oxydant et acide consistant à faire réagir dans au moins un réacteur agité (2), en présence d'un mélange d'oxygène et de dioxyde de carbone (8), une poudre d'un composé sulfuré de fer dont la taille maximale des grains est inférieure à 100 micromètres et une solution minérale (6) ayant un pH compris entre 1,4 et 3, maintenue (10) à une température comprise entre 15 et 85°C et contenant des bactéries aptes à oxyder le fer et le soufre dudit composé pour produire de l'acide sulfurique et des sulfates de fer constituant ledit réactif.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution présente un pH compris entre 1,6 et 2.

3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les bactéries sont du type Thiobacillus ferrooxydans.

4. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise des bactéries du type Thiobacillus ferrooxydans et du type Thiobacillus thiooxydans.

5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé est un sulfure naturel de fer.

6. Procédé de fabrication selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la solution est maintenue entre 25 et 60°C.

7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport dp, poids de sulfure de fer en gramme/volume de la solution en millilitre, exprimé en %, varie de 1 à 20%.

8. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la taille maximale

des grains est inférieure à 60 micromètres.

9. Procédé de fabrication en continu selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

5 (a) - introduction dans au moins un réacteur (2), maintenu (10) sous agitation (12) à une température comprise entre 25 et 60°C, contenant des bactéries du type Thiobacillus ferrooxydans, d'une poudre d'un composé sulfuré de fer dont la taille maximale des grains est  
10 inférieure à 60 micromètres,

(b) - introduction (4) d'une solution minérale (6) contenant éventuellement de l'acide sulfurique dans le réacteur (2),

(c) - amenée (8) en continu d'un mélange d'oxy-  
15 gène et de dioxyde de carbone dans la solution, et

(e) - soutirage (18) du réactif obtenu.

10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le mélange de gaz est de l'air additionné de CO<sub>2</sub>.

20 11. Procédé de lixiviation d'un minéral, consistant à faire réagir le réactif oxydant et acide obtenu par le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour oxyder des métaux. dudit minéral entraînant leur solubilisation dans la solution  
25 et à récupérer les métaux dissous.

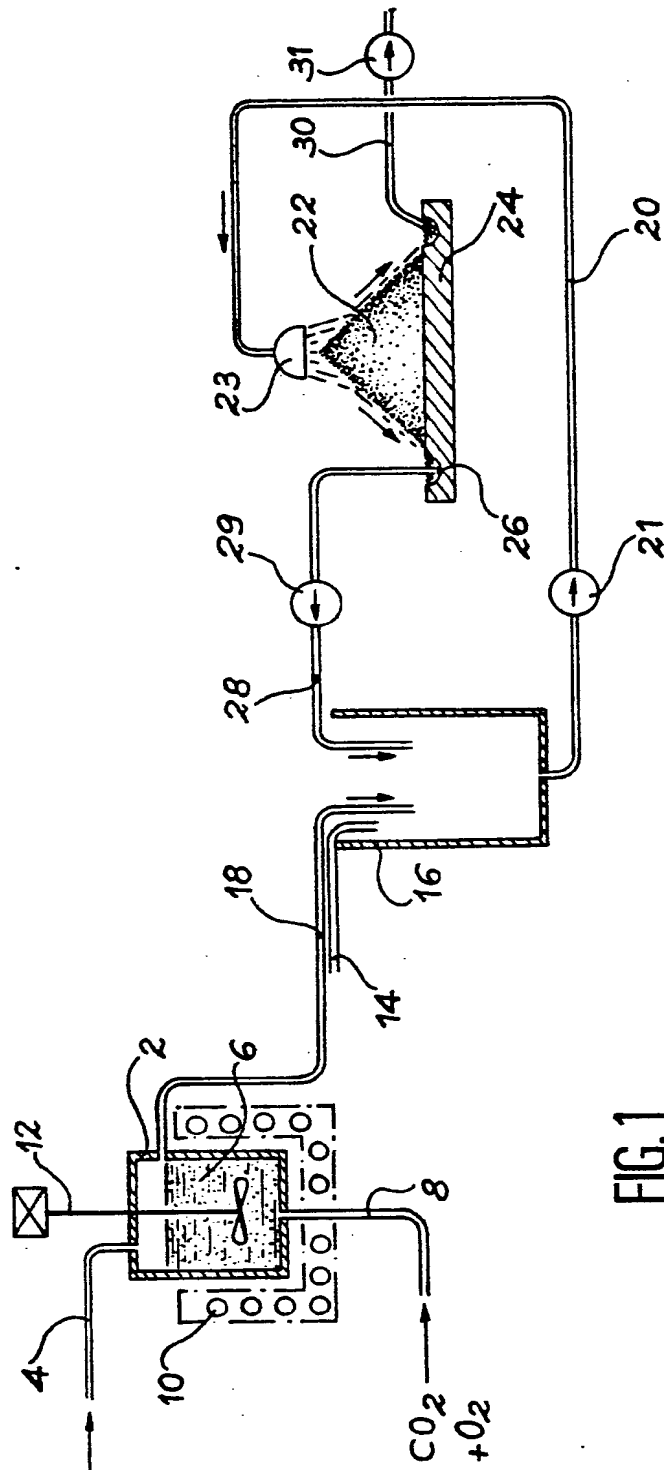


FIG. 1

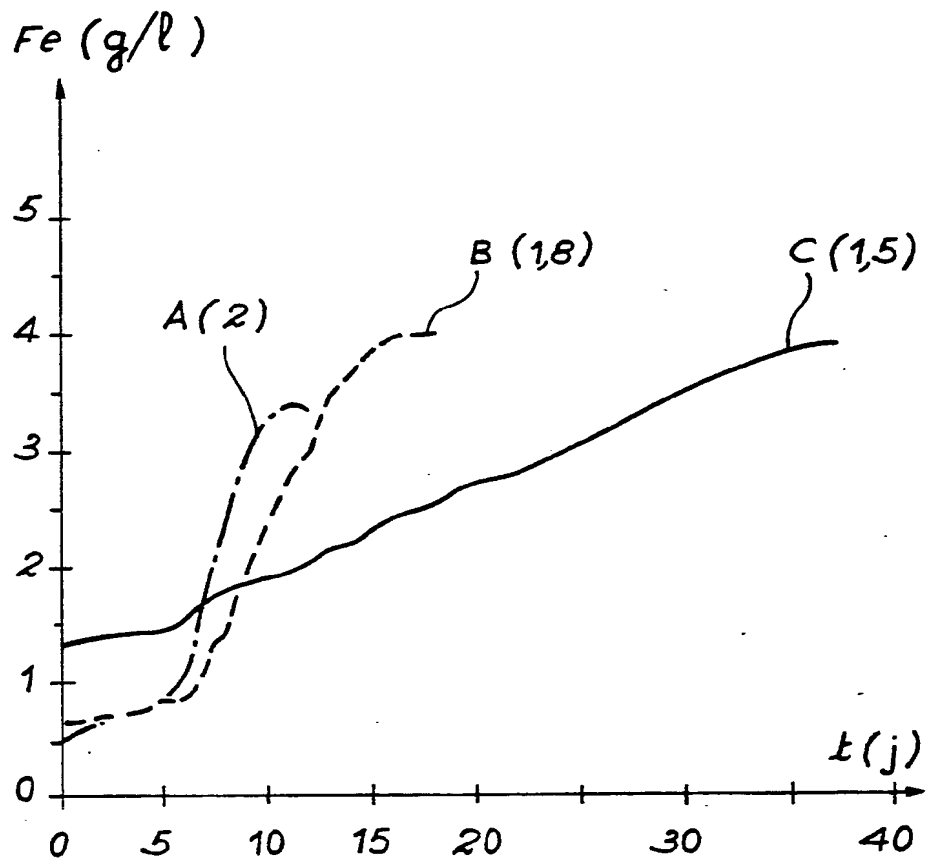


FIG. 2

3/7

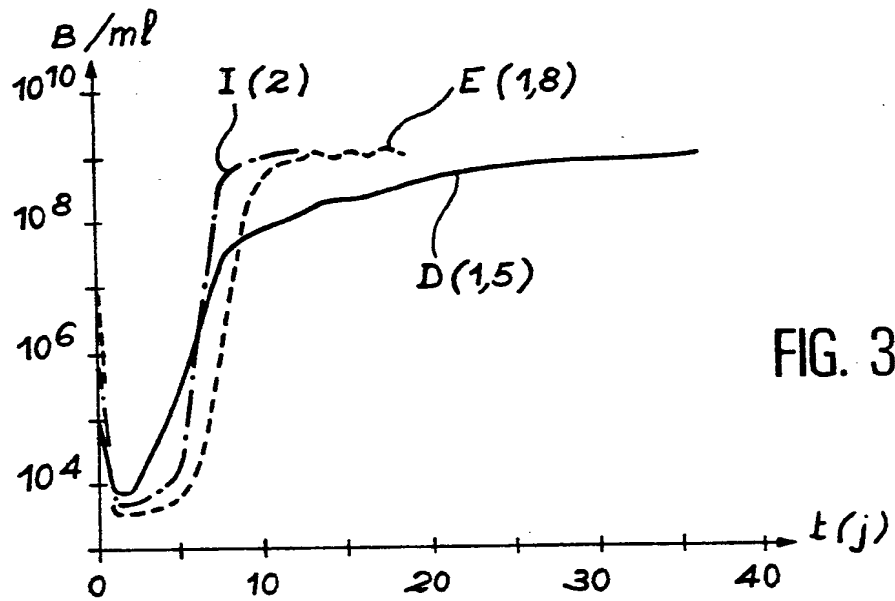


FIG. 3

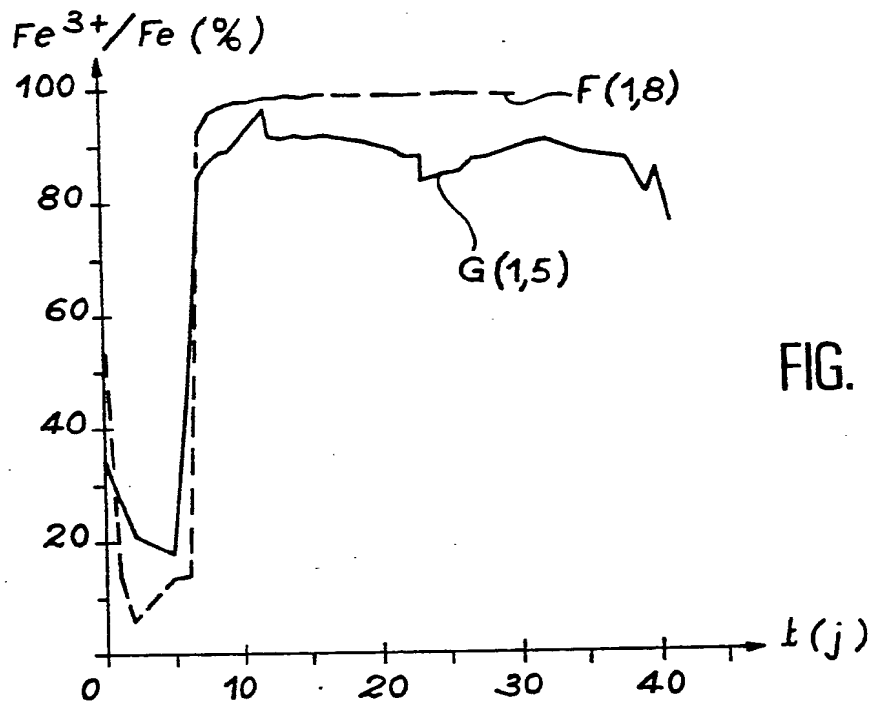
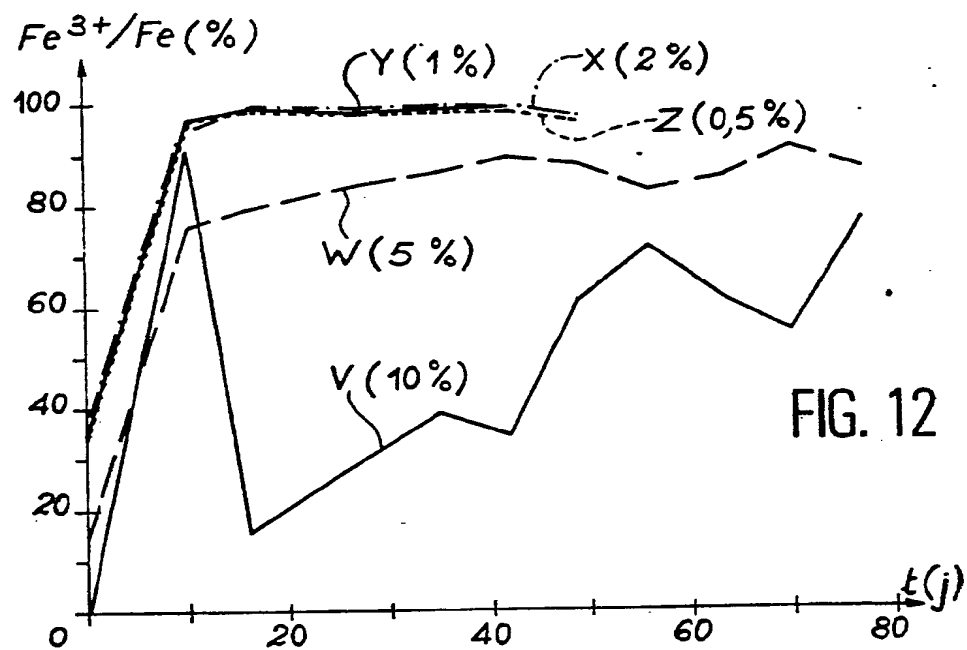
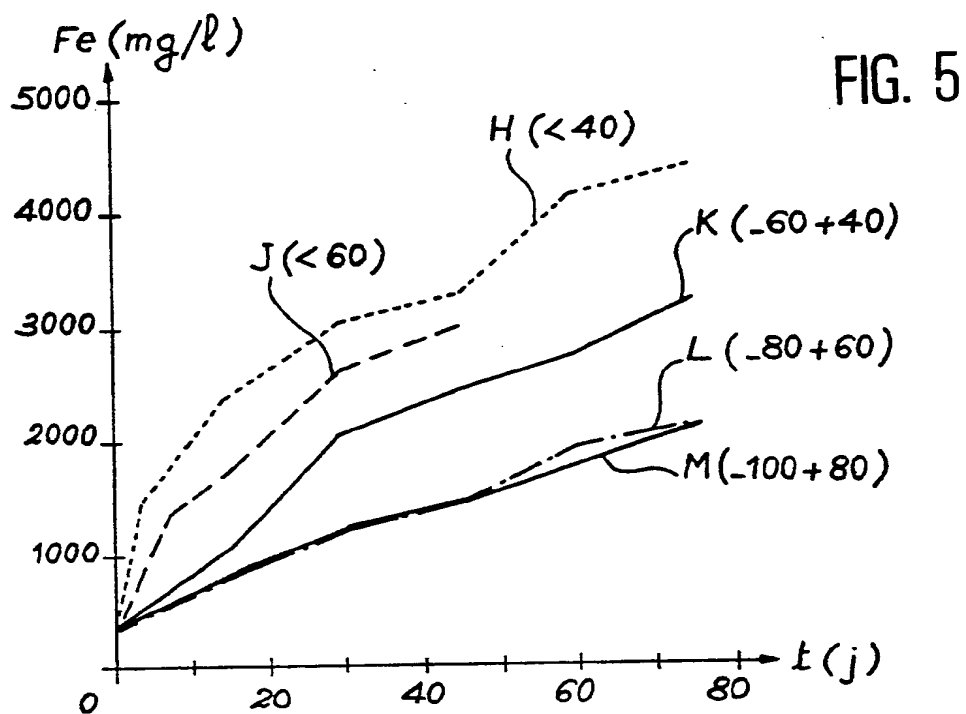


FIG. 4



5/7

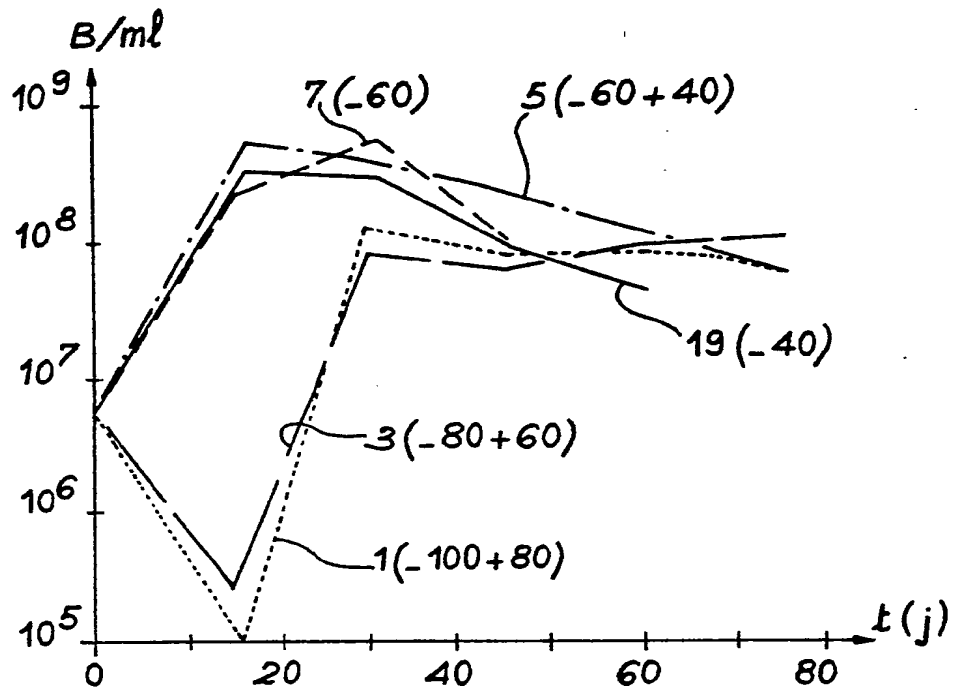


FIG. 6

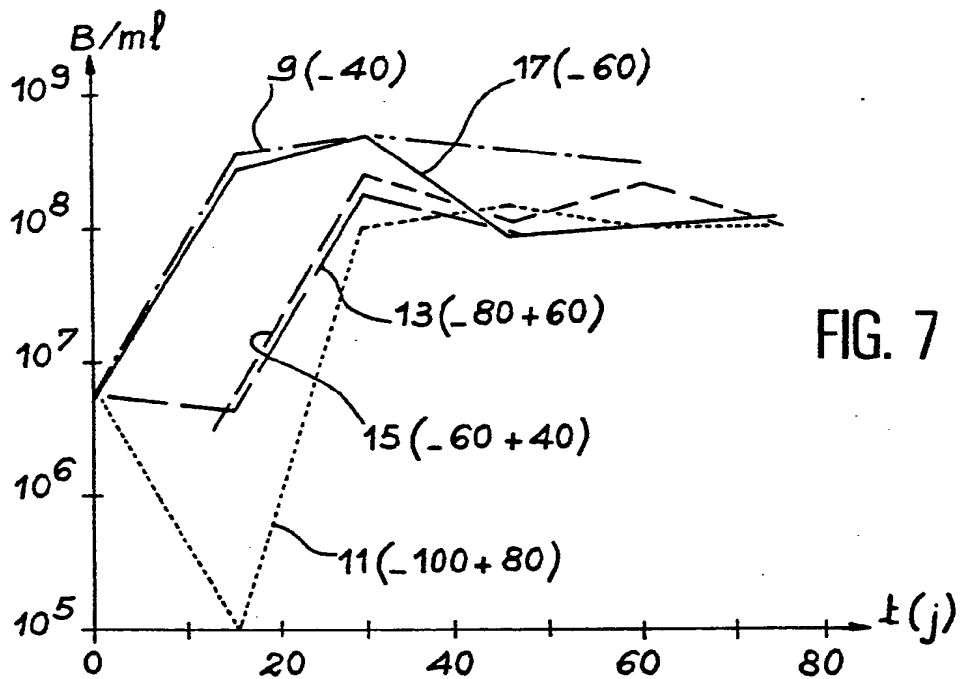
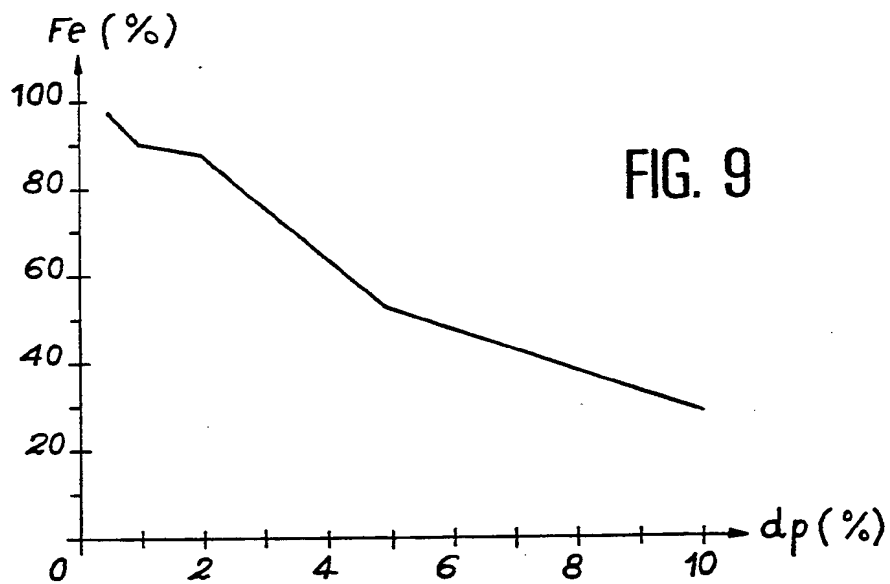
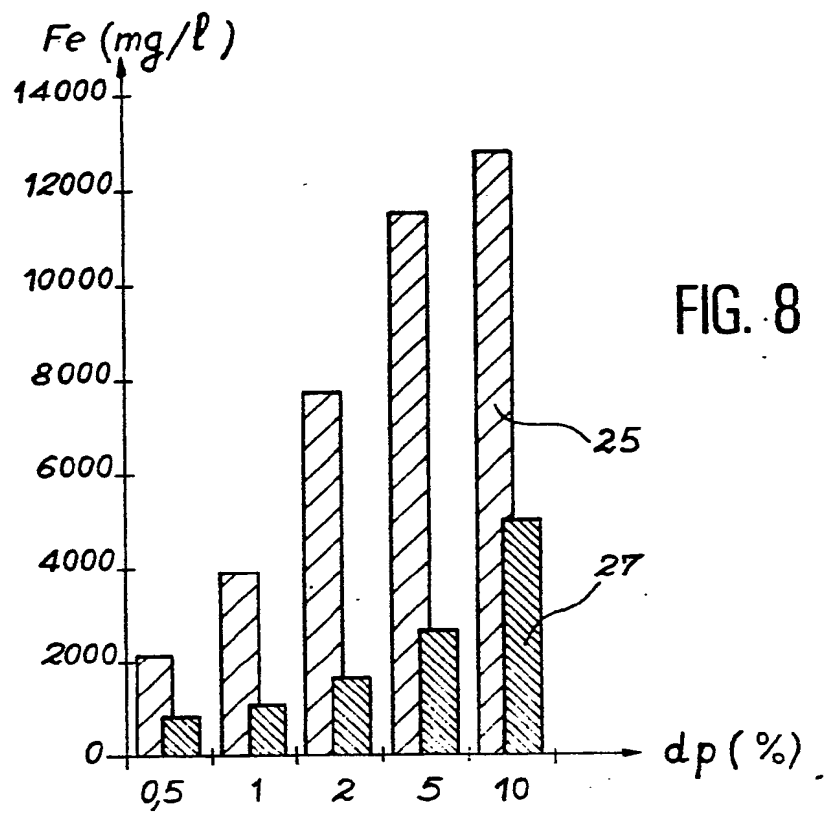


FIG. 7





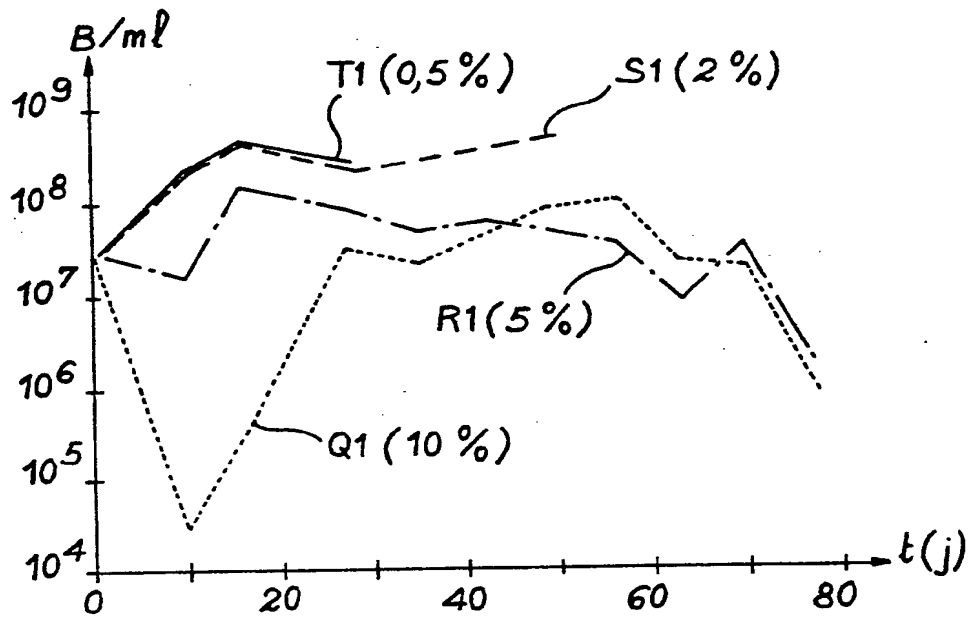


FIG. 10

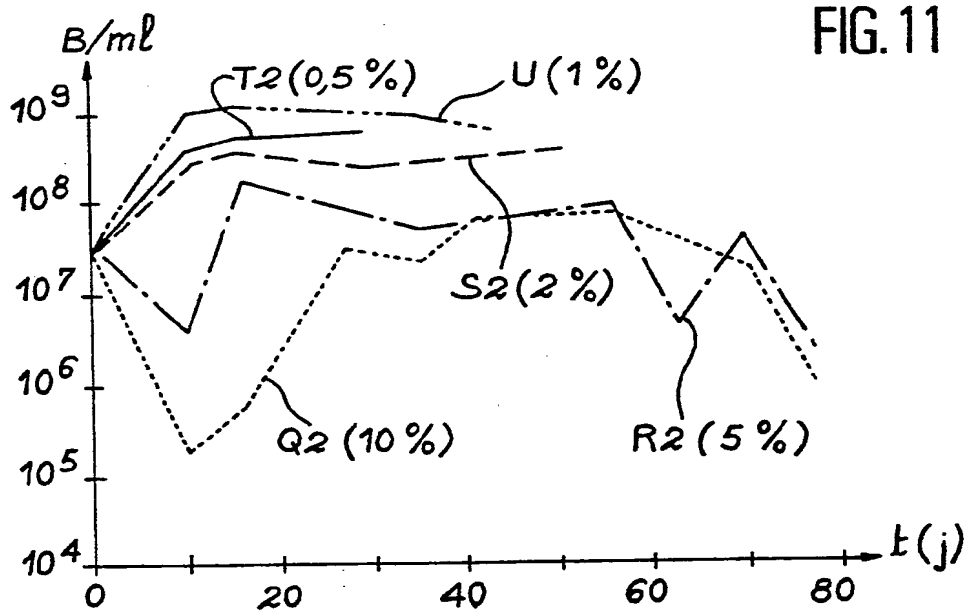


FIG. 11